Beiträge zur Chemie
der Chrom- und Kobalt-Ammoniake.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD. LUDD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Adolf Hiendlmayr

aus Freising.

Referent: Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.
Korreferent: Prof. Dr. Andreas Lipp.
Tag der mündlichen Prüfung: 8. März 1907.

Freising.
Druck von Anton Warmuth
1907.

Theoretischer Teil.

Den gediegenen Arbeiten von S. M. Jörgensen[1]) und O. T. Christensen[1]) über Chromammoniakverbindungen, sowie den Untersuchungen wiederum von ersterem Forscher[1]) über Kobaltammoniakverbindungen verdanken wir neben Beiträgen von verschiedenen anderen Seiten[1]) in erster Linie die genaue Kenntnis der verschiedenen Verbindungsreihen, die diese seltsamen Körper zu bilden vermögen.

Bekanntlich sind diese sogenannten Chromiake und Kobaltiake dadurch ausgezeichnet, daß sie aus einem mehr oder minder kompliziert gebauten Atomkomplex bestehen, der mit einem beliebig austauschbaren Säurerest, elektronegativen Atom oder einer elektronegativen Atomgruppe verbunden ist. Der Komplex kann entweder nur aus Cr bezw. Co und Ammoniak bestehen oder es können dazu noch elektronegative Atome oder Atomgruppen treten, die dann mit dem Cr bezw. Co und NH_3 das radikalartige Ganze bilden; im Komplex enthaltene elektronegative Atome und Atomgruppen nehmen den anderen gegenüber eine Sonderstellung ein, wie wir später genauer sehen werden.

Von diesen Chromiaken sind bisher folgende dargestellt und genau untersucht worden, und zwar haben wir immer ganze Körper-Reihen, bestimmt durch den vorhandenen Komplex:

I. Diamminchromrhodanidreihe[2]) $(4SCN.Cr.2NH_3)M$
I

II. Die Tetramminreihe[3]): $(X.Cr.4NH_3.H_2O)\ X_2$; X bedeutet ein elektronegatives Atom oder eine derartige Atomgruppe.

III. Die Pentamminreihe: $(X.Cr.5NH_3)\ X_2$ oder $(Cr.5NH_3.H_2O)\ X_3$

1) Siehe folgende Zusammenstellung.

2) Reinecke: Annal. 126, 113. — Nordenskjöld: Zeitschr. f. anorg. Chemie 1,135. — Christensen: Journ. f. pr. Ch. 45:213, 356 u. ff.

3) Frémy: Comt. rend. 47:883. — Cleve: Oefvers. af K. Vetensk. Ak. Förh. 1861:163. u. K. Vetensk. Akad. Sv. 6 Nr. 4 u. 6. — Jörgensen: Journ. f. pr. Chem. 20: 105 u. ff., Journ. f. pr. Ch. 42: 206.

Bemerk. Ammin nachdem Vorschlag von Werner zum Unterschied von dem organischen Amin.

1. Die erste dieser beiden Reihen, die Purpureochrom- oder Pentamminchromireihe $(X.Cr.5NH_3)X_2$ zerfällt in folgende Unterreihen:

a. Chloropurpureochrom- oder Chloropentamminchromi-Salze[1]): $(Cl.Cr.5NH_3)X_2$;

b. Bromopurpureo- oder Bromopentamminchromi-Salze[2]): $(Br.Cr.5NH_3)X_2$;

c. Jodopurpureo- oder Jodopentamminchromi-Salze[3]): $(J.Cr.5NH_3)X_2$;

d. Die hier noch fehlende Fluoropentamminchromireihe $(F.Cr.5NH_3)X_2$ wurde zum anfänglichen Ziele dieser Arbeit genommen und aufgefunden.

e. Die Xanthochrom- oder Nitritopentamminchromi-Verbindungen[4]): $(NO_2.Cr.5NH_3)X_2$;

2. Die Roseochrom- oder Aquopentamminchromi-Salze[5]). $(H_2O.Cr.5NH_3)X_3$;

IV. Die Luteochrom- oder

1. Hexamminchromi-Verbindungen[6]): $(Cr.6NH_3)X_3.2H_2O$;

2. Rhodosochrom- oder Trihydrohexammindichromi-Salze[7]): $(3OH.Cr_2.6NH_3)X_3.2H_2O$;

V. Die Dekamminreihe:

1. Rhodochrom- oder Hydrodekammindichromi-Salze[8]): $(OH.Cr_2.10NH_3)X_5.H_2O$; diesen isomer die

2. Erythrochrom-Verbindungen.[9])

---

1) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 20 : 105 ff; 42 : 218. — Christensen: Journ. f. pr. Ch. 23 : 54 u. ff.

2) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 25 : 83; u. 20 : 126; 25 : 322.

3) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 25 : 91; auch Christensen: Journ. f. pr. Ch. 23 : 38.

4) Christensen: Journ. f. pr. Ch. 24 : 74 u. ff. auch Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 29 : 421; 25 : 428.

5) Christensen: Journ. f. pr. Ch. 23 ; 26 u. ff. auch Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 24 : 74; 29 : 413; 44 : 65.

6) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 30 : 1 u. ff. auch schon 29 : 409, ferner 44 : 65.

7) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 45 : 260 u. ff. u. 274 u. ff. — Petersen: Ostw. Z. f. phys. Ch. 10 : 583.

8) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 25 : 321 u. 398 u. ff.; 45 : 274. Petersen: Ostw. Z. f. phys. Ch. 10 : 580.

9) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 25 : 398 u. ff. 45 : 274 u. ff.

Eingehender, und schon seit längerer Zeit zum Teil, wurden die Kobaltamminverbindungen behandelt; daher ist die Anzahl derselben, über die wir genau unterrichtet sind, eine bedeutend größere.

I. Die Diamminreihe:

1. Tetranitritodiamminkobalti-Salze[1]): $(4NO_2.Co.2NH_3)X$;

2. Dinitrodiamminkobaltoxalate oder Dinitritooxalodiamminkobaltisaure Salze[2]): $(2NO_2.C_2O_4.Co.2NH_3)\underset{I}{M}$;

3. Diamminkobaltinitrite oder Tetranitritodiamminkobaltisaure Salze[3]): $(4NO_2.Co.2NH_3)\underset{I}{M}$;

4. Dichlorodiaquodiamminkobalti-Salze[4]): $(Cl_2.2H_2O.Co.2NH_3)X$;

II. Die Triamminreihe:

1. $(Co.3NH_3)X_3$, Triamminkobaltsalze[5]);

2. Dichloroaquotriamminkobaltsalze[6]): $(Cl_2.H_2O.Co.3NH_3)X$;

3. Chlorodiaquotriamminkobaltsalze[7]): $(Cl.2H_2O.Co.3NH_3)X_2$;

4. Sulfatodiaqotriamminkobaltsalze[8]): $(SO_4.2H_2O.Co.3NH_3)X$;

5. Sulfitodiaquotriammin-Verbindungen[9]): $(SO_3.2H_2O.Co.3NH_3)X$;

6. Oxalodiaquotriamminkobaltsalze[10]): $(C_2O_4.2H_2O.Co.3NH_3)X$;

---

1) Erdmann: Journ. f. pr. Ch. 97 : 385. auch Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 23 : 249 Anmerk.
2) Jörgensen: Zeitschr. f. anorg. Ch. 11 : 435 u. ff.
3) Jörgensen: Zeit. f. anorg. Ch. 5 : 156; 7 : 287 u. 304; 17 : 479. Werner: Zeit. f. anorg. Ch. 8 : 165; u. 15 : 165.
4) Werner: Zeitsch. f. anorg. Ch. 15 : 170 u. ff.
5) Rose: Untersuchungen über ammoniakalische Kobalt- Verbindungen. Heidelberg. 1871. — Vortmann; Berichte 1882 : 1897. — Erdmann: Journ. f. pr. Ch. 97 : 406.
6) Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 5 : 187; 14 : 418; 17 : 475. — Werner u. Miolati: Ostw. Z. f. phys. Ch. 14 : 517 u. ff.
7) Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 14 : 421. — Werner: Zeits. f. anorg. Ch. 15 : 156 u. ff.
8) Werner: Zeits. f. anorg. Ch. 15 : 161.
9) Hofmann u. Reinsch: Zeits. f. anorg. Ch. 16 : 395 u. ff.
10) Werner: Zeits. f. anorg. Ch. 15 : 162.

7. Nichtdissocierende Triammine[1]): $(X_3.Co.3NH_3)$.

III. Tetramminreihe:

1. Praseoreihe[2]): $(X_2.Co.4NH_3)$ X, oder Tetramminkobaltisalze;

2. Croceokobaltreihe oder Dinitritotetramminkobalti-Salze[3]): $(2NO_2.Co.4NH_3)$ X;

3. Flavokobaltsalze[4]) isomer mit den Croceosalzen: $(2NO_2.Co.4NH_3)$ X;

4. Chloronitritotetramminkobalt - Verbindungen[5]): $(Cl.NO_2.Co.4NH_3)$ X;

5. Karbonatotetramminkobaltsalze[6]): $(CO_3.Co.4NH_3)$ X;

6. Oxalatotetramminkobalti-Verbindungen[7]): $(C_2O_4.Co.4NH_3)$ X;

7. Tetramminpurpureokobalt-Verbindungen[8]) oder Aquotetramminkobalti-Salze: $(X.OH_2.Co.4NH_3)$ X_2;

8. Tetraminroseo- oder Diaquotetramminkobalti-Salze[9]): $(2H_2O.Co.4NH_3)$ X_3;

---

1) Gibbs: Proced. Amer. Acad. 10, 14; — Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 7:299; u. 13:175; — Werner: Zeits. f. anorg. Ch. 15:166.

2) Rose: Untersuch. über ammoniakal. Kobaltverb. Heidelb. 1871. — Genth: Researches of the Ammonia - Cobalt - Bases. Washingt. 1856. Vortmann: Berichte: 1877:1451; 1882:1896 ff. — Vortmann u. Magdeburg: Berichte: 22:2634. — Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 14:416 ff; 19:116; 39:15. — Werner u. Grüger: Zeits. f. anorg. Ch. 16:398. — Werner u. Klein: Zeits. f. anorg. Ch. 14:33. Hofmann u. Reinsch: Zeits. f. anorg. Ch. 16:396.

3) Gibbs: Proc. Amer. Acad. 10:1 u. 11:1; — Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 5:160 f; 11:430; 13:176 f.; 17:468 ff. — Werner, Zeits. f. anorg. Ch. 8:182.

4) Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 5:178; 17:473 ff. — Werner: Zeitsch. f. anorg. Ch. 15:148.

5) Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 5:193 ff; 7:288.

6) Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 17:474; — Vortmann: Berichte 1877:1457; 1882:1895; 1889:2650 f.

7) Jörgensen: Zeits. f. anorg. Ch. 11:429; 17:474.

8) Vortmann: Berichte: 1877:1451; 1882:1891; 1889:2645. — Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 42:212 u. ff.

9) Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 2:280 u. ff. — Vortmann u. Magdeburg: Berichte 22:2632.

9. Fuskokobaltsalze[1]): $(OH.Co.4NH_3)\ X_2$, Hydrotetramminkobalti-Salze.

IV. Pentamminkobalt-Reihe:

1. Pentammin- oder Pentamminpurpureokobalti-Salze: $(X.Co.5NH_3)\ X_2$ zerfallen in:

a. Chloropentammin- oder Chloropurpureokobalt-Verbindungen[2]): $(Cl.Co.5NH_3)\ X_2$;

b. Bromopentammin- oder Bromopurpureokobalti-Salze[3]): $(Br.Co.5NH_3)\ X_2$;
Die hier fehlenden Jodopentamminkobalti-Salze werden wahrscheinlich nur sehr schwer, vielleicht gar nicht herzustellen sein, da das Jodatom in der Purpureostellung zu labil ist,[4]) weshalb diese Verbindungen äußerst schwierig sich bilden oder nur so kurze Zeit beständig bleiben, daß sie einer Untersuchung unzugänglich erscheinen.

c. Fluoropurpureo- oder Fluoropentamminkobalti-Verbindungen: $(F.Co.5NH_3)\ X_2$ wurden in dieser Arbeit im Anschluß an die Fluoropurpureochrom-Verbindungen dargestellt.

d. Sulfatopentamminkobalti-Salze[5]); $(SO_4.Co.5NH_3)\ X$;

e. Sulfitopentamminkobalti-Verbindungen[6]): $(SO_3.Co.5NH_3)\ X$;

---

1) Frémy: Annal. chim. 35 : 257; — Vortmann: Berichte: 1889 : 2653 auch Monatsh. f. Ch. 1885 : 404. — Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 31 : 69. Bemerk. Sie bedürfen noch eingehenderer Untersuchung.

2) Claudet: Berichte 1851 : 361. — Genth: Chem. C. 1851 : 417. — Terreil: Compt. rend. 62 : 139. — Dana: Amer. Journ. of Scienc. a arts. (Silliman) 23 : 261. — Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 18 : 224 u. ff. auch 23 : 260 u. 320. — Carstanjen: De conubiis ammoniaco-cobalticis. Berlin 1861. S. 10. — Gibbs: Proced. Amer. Acad. 11 : 3, 4, 6. — Jörgensen u. Sörensen: Z. f. anorg. Ch. 19 : 79. — Werner u. Miolati: Ostw. Z. f. phys. Ch. 14 : 511; 21 : 236 f. — Claudet: Phil. Mag. J. 2, 253.

3) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 19 : 49 u. ff. u. 17 : 463.

4) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 41 : 430.

5) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 31 : 262 u. 17 : 464. — Werner u. Miolati: Ostw. Z. f. phys. Ch. 21 : 234 u. f.

6) Werner u. Grüger: Z. f. anorg. Ch. 16 : 403.

f. Nitritopentamminkobalti-Salze[1]) (Xantho- und Isoxantho-verbindungen): $(NO_2.Co.5NH_3)X_2$;

g. Nitratopentamminkobalti-Salze[2]): $(NO_3.Co.5NH_3)X_2$;

h. Oxalopentamminkobalti-Salze[3]): $(C_2O_4.Co.5NH_3)X$;

2. Pentamminroseo- oder Aquopentamminkobalti-Verbindungen[4]): $(OH_2.Co.5NH_3)X_3$;

V. Hexammin- oder Luteokobalti-Salze[5]): $(Co.6NH_3)X_3$.

Von den Oxykobaltamminen glaube ich absehen zu können, da sie sich doch in ihren Komplexen zu sehr von den hier in Frage kommenden unterscheiden.

Bei der Besprechung der Theorie über Bildung und Konstitution der Chrom- und Kobaltammoniakverbindungen will ich mich auf das

---

1) Gibbs u. Genth: Researches of the Ammonia-Cobalt-Bases. Washington 1856. — Braun: Annal. 125:126. — Gibbs: Proced. Amer. Acad. 10, 1 u. 11, 1. — Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 5:169 u. ff; 11:453 u. ff. 17:463; 19:149; ferner: Journ. f. pr. Ch. 34:416. — Werner u. Miolati: Ostw. Z. f. phys. Ch. 14:512.

2) Frémy: An. chim. 35:269. — Gibbs u. Genth: Silliman (Am. J. of. Sc. a. arts) 23:249. — Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 23:227 u. ff; Z. f. anorg. Ch. 17:463. — Vortmann: Berichte 1889:2649.

3) Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 11:418.

4) Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 17:460 u. ff; u. 11:427, ferner Journ. f. pr. Ch. 18:209 u. ff; 31:50 u. ff; 41:435 u. auch 19:49. — Hofmann u. Reinsch: Z. f. anorg. Ch. 16:387. — Krok: Acta Univ. Lund. 1870. — Petersen: Ostw. Z. f. phys. Ch. 10:581. — Gibbs: Proc. Amer Acad. 10, 1; 11, 1; 11, 2; 13, 17. — Krok: Lunds Univ. Arsskr. 7. — Vortmann u. Magdeburg: Berichte 22:2635 u. ff. Genther: Ann. 128:157. — Gentele: Journ. f. pr. Ch. 69:137. Braun: Ann. 138:111. — Porumbaru: Compt. rend. 91:934 u. 93:242.

5) Gibbs u. Genth: Research. on the Ammonia-Cob.-Bas. Wash. 1856. Frémy: Ann. chim. 35:257. — Genth: Ann. 80:275. — Mills: Phil. Mag. J. 35:245. — Braun: Ann. 142:50 u. 125:126. Schiff: Ann. 123:1 u. 53. — Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 23:228; 35:420; 41:435; 44:64. — Petersen: Ostw. Z. f. phys. Ch. 10:581; Werner u. Herty: Ostw. Z. f. phys. Ch. 38:352. — Gentele: Journ. f. pr. Ch. 69:129. — Gibbs: Proc. Am. Acad. 10, 1; 11, 1, 29. Miolati-Rossi: Atti R. A. L. 5. II. 183:223. — Wing: Sill. (Am. J. of. Sc. a. arts) 49:363. — Ragojski: Compt. rend. 34:186; u. Ann. chim. 41:445. — Künzel: Journ. f. pr. Ch. 72:209. — Blomstrand: Journ. f. pr. Ch. 3:206. — Klobb: Compt. rend. 103:384. Sadler: Sill. (Am. J. of. Sc. a. arts) 49:198. — Krok: Lunds Univ. Arsskr. 7. — Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 17:453 u. ff.

Wichtigste aus dem Schatz der vorhandenen Litteratur beschränken, nämlich auf das, was unmittelbar für diese Arbeit einschlägig ist, das ist der Teil über die Purpureo- oder Pentammin- und Roseo- oder Aquopentamminverbindungen von Cr und Co. Im übrigen kann ich auf die umfangreiche und erschöpfende Litteratur von der Theorie der Chrom- und Kobaltammoniak-Verbindungen, überhaupt der Metallammoniake, selbst verweisen, die hauptsächlich durch die lange Fehde zwischen Jörgensen und Werner bis in die Details ausgebaut wurde.

Während die Theorie von Jörgensen[1]) ausschließlich auf der Valenztheorie sich aufbaute, stellte A. Werner[2]) 1893 derselben eine neue gegenüber, die sog. Koordinationstheorie, bei der einerseits die Erscheinungen der elektrolytischen Dissoziation der Metallammoniake zu Grunde gelegt sind, andererseits für die Konstitution u. Bildung stereochemische Erklärungen versucht werden.

Dieser Theorie von Werner trat Jörgensen[3]) von Anfang an entgegen, da sie tatsächlich in manchen Punkten den experimentellen Ergebnissen nicht Rechnung trug, mitunter sogar entgegen war, was man von der Jörgensen'schen nicht gerade behaupten konnte. Eine vollständige Einigung kam nicht zu Stande, dagegen erklärte sich Jörgensen mit dem Prinzip der Werner'schen Nomenklatur im allgemeinen einverstanden,[4]) nämlich mit der Forderung, bei Benennung von chemischen Verbinddungen von der Farbenbezeichnung abzustehen, sondern vielmehr den Namen, wie es auch in der organischen Chemie allgemein üblich sei, von den zusammensetzenden Atomen und Atomgruppen mit Zahlenangabe abzuleiten.[5])

Für die Pentamminreihe sowohl der Kobalt - als auch der Chromsalze[6]) ist vor allem bei den Purpureosalzen charakteristisch,

---

1) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 25 : 414 ff; 29 : 409 ff; 30 : 1 ff; 42 : 206 ff; 45 : 260 ff; 45 : 274 ff.

2) Werner: Z. f. anorg. Ch. 3 : 267; 8 : 153 u. 189; 9 : 382; 14 : 21 u. 28. 15 : 143. — Werner u. Miolati: Ostw. Z. f. phys. Ch. 12 : 35;

3) Jörgensen: Z. f. anorg. Ch. 7 : 316 u. ff; 11 : 416 u. 450 ff; 13 : 172; 14 : 405 ff; 19 : 109 u. ff.

4) Zeits. f. anorg. Ch. 14 : 414.

5) Bemerk: Ich habe mich in der Arbeit an die Werner'sche Nomenklatur gehalten und nur manchmal der Kürze halber die alten Namen angewendet; meist aber ist der einen Bezeichnung der Vollständigkeit wegen auch die andere beigesetzt.

6) Siehe auch Dammer: Fortschr. d. Chemie: Chromammoniake, u. Handb. d. anorg. Ch. v. Dammer: S. 430/III.

daß ein elektronegatives Atom oder eine derartige Atomgruppe fester gebunden erscheint als die anderen. Nehmen wir z. B. in der allgemeinen Formel für die Purpureo - oder Pentamminsalze, (X'. Cr (Co) $5NH_3$) X_2, X als ein elektronegatives Atom oder als negative Atomgruppe an, so sind diese drei elektronegativen Werte nicht gleich, sondern der im Komplex stehende, mit X' bezeichnete nimmt eine besondere Stellung ein. Setzen wir nämlich statt X Chlor, so haben wir (Cl. Cr (Co). $5NH_3$) Cl_2, also Chloropentamminchromi - bezw. kobaltichlorid; mit $AgNO_3$ müßte nach der allgemeinen Regel alles Cl als AgCl gefällt werden. Das ist nun aber nicht der Fall, wie die Analyse zeigt, sondern nur die den zwei äußeren Chloratomen entsprechende Chlormenge wird gefällt, während das andere Cl - Atom gegen $AgNO_3$ vollständig unempfindlich und auch nicht ohne weiteres mit $AgNO_3$ nachzuweisen ist. Genau wie bei Chlor ist es bei allen anderen elektronegativen Atomen und Atomgruppen, also Br, J, F, NO_2 u. s. w. Ferner scheint eine NH_3 - Gruppe eine Sonderstellung einzunehmen, denn sie kann durch ein divalentes Isomer[1]) des Wassers - OH_2 -, die Oxingruppe, wie Jörgensen sie nennt, ersetzt werden, wodurch die Tetramminsalze entstehen. Dieses eigentümliche Verhalten des Cl führte Jörgensen[2]) neben zahlreichen anderen Gründen[3]) zu der Annahme, daß dieses X Atom unmittelbar mit dem Metallatom in Verbindung stehen müsse, was bei den anderen nicht der Fall sei, und ebenso müsse eine NH_3- Gruppe den anderen gegenüber auf eine abweichende Art mit dem Metall verbunden sein; dies bringt er in seiner Formel zum Ausdruck:

$$\mathbf{M}\begin{array}{l} -\ Cl' \\ -\ NH_3 - Cl. \\ -\ NH_3 - NH_3 - NH_3 - NH_3 - Cl. \end{array}$$

oder allgemein:

$$\mathbf{M}\begin{array}{l} -\ X' \\ -\ NH_3 - X \\ -(NH_3)_4 - X, \end{array}$$

worin M entweder Chrom oder Kobalt bedeutet, X die nicht unmittelbar an das Metall gebundenen elektronegativen Atome oder Atomgruppen, X' das unmittelbar gebundene mit dem erwähnten Ausnahmeverhalten gegen chemische Reagentien, und NH_3, einerseits mit X

1) Jörgensen: Journ. f. p. Ch. 19 : 419 u. 420.
2) Journ. f. pr. Ch. 41 : 438; 42 : 219.
3) Journ. f. pr. Ch. 41 : 429 ff. u. 42 : 420 u. ff.

verbunden, ist die besondere Gruppe, die durch — OH_2 — vertreten werden kann. Einen weiteren Einblick in die Konstitution der Purpureosalze erlaubten die elektrolytischen Untersuchungen von A.Werner.[1])

Ausgehend vom Hexamminchlorid oder Luteochlorid $(M.6NH_3)\ Cl_3$ fand er, daß in der Lösung dieses Salzes wie bei jedem anderen Metallchlorid die Chloratome als Ionen vorhanden waren, was sich aus der elektrischen Leitfähigkeit ergab, wie auch aus dem chemischen Verhalten, z. B. Silbernitrat gegenüber; dagegen befanden die innerhalb der Klammer stehenden Teile, also Metall- und Ammoniakmoleküle sich nicht in Dissoziation, traten also als Ganzes, als Kation, auf.

Durch Verlust eines Moleküls NH_3 geht diese Verbindung in das Pentamminchlorid über und es zeigte sich die auffallende Tatsache, daß eines der Chloratome nicht mehr als Ion abgespalten war, wenn mann dieses Chlorid in Lösung brachte. Es waren demnach nur zwei Cl- Atome dissoziiert, das andere war mit dem Kation vereinigt zu $(M.5NH_3.Cl)$. Und so ergab sich, daß bei jedem Verlust eines Ammoniakmoleküls auch ein Atom Cl aufhörte als Ion zu existieren und dafür in das Kation eintrat. Es wurde daher immer ein neutrales Ammoniakmolekül des Komplexes ersetzt durch ein negatives einwertiges Anion; hiebei mußte natürlich zuerst die negative Ladung desselben auf Kosten der positiven des Kationenkomplexes ausgeglichen werden, so daß mit jedem neu eintretenden Chloratom die positive Ladung des Kations abnehmen und schließlich der Komplex sogar unelektrisch werden mußte. Dieser Fall tritt tatsächlich ein bei der Verbindung $(M.3NH_3.Cl_3)$, dem Triaminsalz, das also nicht mehr dissoziiert sein kann und auch wirklich nicht ist. Wird in diesem Triammin an die Stelle von NH_3 abermals ein Anion eingeführt, so muß der neutrale Komplex hiedurch negativ elektrisch werden, d. h. wir haben ein Kation nach und nach in ein Anion verwandelt. Mit dieser Änderung des Dissoziationszustandes hält das chemische Verhalten dieser Metallammoniakverbindungen ganz gleichen Schritt, am deutlichsten bei den Platinammoniakverbindungen.

Die Verbindungen der Purpureoreihen treten im allgemeinen auf, wenn Pentamminroseosalze (Aquopentammine) mit Säuren gekocht werden oder wenn man ihre saueren Lösungen längere Zeit stehen läßt, ferner, wie schon oben erwähnt, aus Hexamminen durch Verlust von Ammoniak.

---

1) Siehe Litteraturangaben nnter Werner S. 9, Anm. 2).

Die Pentamminpurpureosalze[1]) sind meist violettrot, wenig löslich in Wasser und in der Regel ganz wasserfrei. Werden ihre Lösungen gekocht oder längere Zeit die saueren Lösungen stehen gelassen, so gehen sie meist in Aquopentammin- (Roseo-) Verbindungen über unter Aufnahme der Oxingruppe — OH_2 —. Teilweise geht diese Umwandlung sogar schon bei längerem Stehenlassen der wässerigen Lösung vor sich.

Durch Kochen mit Alkalien wird Ammoniak meist ausgetrieben, und die Metallhydroxyde scheiden sich aus. Bei Umsetzungen in der Kälte bleibt der ganze Atomkomplex des Kations vereinigt, nach Jörgensen wahrscheinlich eine Wirkung des Chloratoms in der Purpureostellung.

Die Aquopentammin- oder Roseoverbindungen: $(Cr(Co).5NH_3.OH_2)X_3$ unterscheiden sich von den Purpureosalzen dadurch, daß sie die dem Wasser isomere, zweiwertige Oxingruppe — OH_2 — enthalten — vergleiche Jörgensen[2]) — deren Verlust den Uebergang in Purpureosalz bedingt.

Ferner sind die drei elektronegativen Atome oder Atomgruppen gleichwertig und befinden sich in den Lösungen als Jone; in dem Aquopentamminchlorid $(Cr.5NH_3.OH_2)Cl_3$ z. B. kann alles Chlor ohne weiteres durch $AgNO_3$ ausgefällt werden als AgCl. Die Oxingruppe steht an der Stelle des X' der Purpureoformel, aber noch mit einem X verbunden. Es ist demnach den Aquopentamminen oder Roseosalzen folgende Formel zu geben.

$$M \begin{matrix} — OH_2 - X \\ - NH_3 - X \\ — (NH_3)_4 - X \end{matrix}$$

vergleiche Jörgensen[3])

Die Aquopentamminverbindungen[4]) (Roseo-Verb.) sind im allgemeinen ziegel- oder kirschrot, meist dichroitisch; in H_2O ist die Löslichkeit bei weitem größer als die der Purpureosalze. Reines oder schwach angesäuertes Wasser läßt die Salze unverändert, mit starken Säuren dagegen gehen sie in die Purpureosalze über; dieser

1) Dammer: Handbuch d. anorg. Chemie. III. S. 558.
2) Journ. f. pr. Ch. 31 : 49.
3) Journ. f. pr. Ch. 41 : 438 u. 439.
4) Dammer: Handb. d. anorg. Ch. III. S. 444.

Uebergang findet auch statt, wenn die Aquopentammine längere Zeit über 100° erhitzt werden. In neutralen oder schwach alkalischen Lösungen tritt beim Kochen Zersetzung ein, indem sich NH_3 entwickelt und die Metallhydroxyde sich abscheiden.

Experimenteller Teil.

A. Fluoropentamminchromi-Salze.

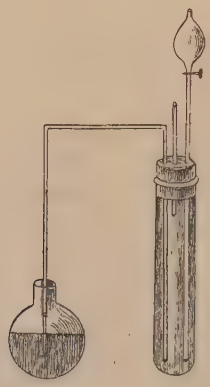
Im Anschluß an seine erste Abhandlung über die Chloropentamminchromisalze (Chloropurpureochrom-S.) (Cl. $5NH_3$. Cr.) X_2 [1]) hatte Jörgensen später durch Ersatz des im Kationenkomplex stehenden Chlors durch Brom die Bromopentamminchromi-(Bromopurpureo-) Reihe (Br. Cr. $5NH_3$) X_2 [2]) dargestellt und unmittelbar nachher durch Einführung von Jod statt des Brom die Jodopentamminchromireihe[3]) (J. Cr. $5NH_3$) X_2 oder Jodopurpureochromreihe. Die noch fehlende Fluoropentamminchromireihe herzustellen, war das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit, und nach mehrfachen Versuchen in vershiedenen Richtungen gelang die Auffindung des Hauptgliedes dieser Reihe, des Fluoropentamminchromifluorids (F. Cr. $5NH_3$) F_2, von dem ausgehend leicht einige andere Glieder dieser Reihe dargestellt werden konnten.

Das Ausgangsmaterial war nach dem Vorgang von Jörgensen, der bei seiner Darstellung der Bromo-[4]) und Jodopentamminchromireihe[5]) Roseochrombromid und Roseochromjodit, (Cr. $5NH_3$. OH_2) Br_3 bezw. (Cr. $5NH_3$. OH_2) J_3, benutzte, das Roseo- oder Aquopentamminchromifluorid (Cr. $5NH_3$. OH_2) F_3. Um dies unbekannte Salz zu

1) Journ. f. pr. Ch. 20 : 105 u. ff. Zum erstenmal gedruckt als Festschrift der Universität Kopenhagen 1879: Om en ny Raekke Chromammoniakforbindelser. Festskrift ved Universitetets Jubelfest.
2. Journ. f. pr. Ch. 25 : 83 u. ff.
3) Journ. f. pr. Ch. 25 : 91 u. ff.
4) Journ. f. pr. Ch. 25 : 84.
5) Journ. f. pr. Ch. 25 : 92.

erhalten, war Aquopentamminchromihydrat (Cr. $5NH_3$. OH_2) $(OH)_3$ nötig, das aus frisch bereitetem Chloropentamminchromichlorid (Cl. Cr. $5NH_3$) Cl_2 hergestellt werden mußte.

Die Darstellung dieses Salzes erfolgte im allgemeinen, allerdings mit verschiedenen Abänderungen, nach den Angaben von Christensen[1]) und dem schon früher von Jörgensen[2]) hierüber Angegebenen. Es wurde Kaliumdichromat mit Alkohol und konzentrierter HCl reduziert; die erhaltene Lösung von Cr Cl_3 wurde nach dem Abgießen von dem ausgeschiedenen K Cl weiter reduziert bis Cr Cl_2 und zwar mit Zn und H Cl in dem von Christensen[3]) beschriebenen Apparat, den ich mir so, wie die Zeichnung ersehen läßt, zusammen stellte.



Ein unten abgerundeter Glaszylinder ist mit einem dreifach durchbohrten Kork verschlossen. In der einen Durchbohrung befindet sich ein kleiner Scheidetrichter, dessen Rohr bis fast zum Boden reicht, in der zweiten ein gleich unter dem Kork endigendes Gasausströmungsrohr, in der dritten ein wiederum bis fast zum Boden gehendes, zweimal rechtwinklich gebogenes Rohr mit gleich langen Schenkeln. In dem Glaszylinder befinden sich 6 - 8 drei bis fünf Millimeter dicke Zinkstäbchen von zirca 1 dm Länge. Durch den Trichter läßt man nun c. 50 ccm. der Cr Cl_3 - Lösung, zu denen man ungefär 12 g Kaliumbichromat nötig hatte, einfließen; es ist zweckmäßig die Lösung zuerst bis 50 - 60° zu erwärmen, damit die Reaktion sofort kräftig einsetzt.

1) Journ. f. pr. Ch. 23 : 55 u. ff.
2) Journ. f. pr. Ch. 20 : 105. u. ff.
3) Journ. f. pr. Ch. 23 ; 55.

Ferner gebe man aus dem gleichen Grunde noch ungefähr 10 - 15 ccm konzentrierte HCl hinzu. Es beginnt im Zylinder sofort eine heftige Wasserstoffentwicklung, die immer in gleicher Stärke erhalten werden muß, indem man von Zeit zu Zeit mittelstarke HCl ($^1/_2$ HCl u. $^1/_2$ H_2O) durch den Trichter nachschüttet. Der Wasserstoff verdrängt die Luft aus dem Zylinder und strömt sodann selbst aus dem Ableitungsrohr ab; somit geht die Reduktion des Chromchlorids in einer Wasserstoffatmossphäre vor sich, sodaß $CrCl_2$ erhalten wird, da kein Sauerstoff aus der Luft zu treten kann.

Der äußere Schenkel des zweimal rechtwinklich gebogenen Rohres taucht in die Füllung eines Kolbens, die in einem Viertelliter konzentriertem Ammoniak ungefähr 120 g NH_4Cl enthält, also nicht ganz soviel wie Christensen[1]) vorschlägt; später bei der Fällung des Chloropentamminchlorids mit HCl kann noch etwas festes Chlorammonium zugesetzt werden, wodurch dieselbe beschleunigt wird.

Die Reduktion im Zylinder ist beendet, wenn der Inhalt desselben genau die Farbe einer hellen Kupfersulfatlösung angenommen hat; es ist hierauf genau zu achten, und die Reaktion keineswegs früher zu unterbrechen, da sonst später überhaupt gar keine Fällung von (Cl. Cr. $5NH_3$) Cl_2 erreicht wird oder nur in ganz minimalen Mengen. Die Zeit, die zur vollständigen Reduktion nötig ist, bemißt Christensen mit 5 - 7 Minuten; ich habe dieselbe nie auch bei lebhaftester Wasserstoffentwicklung vor 15 - 20 Minuten vollenden können, manchmal dauerte es noch länger. Man richte sich daher nicht nach der Zeit, sondern lasse nur die Farbe entscheidend sein.

Ist die Reduktion beendet, so wird das Gasableitungsrohr mit dem Finger verschlossen; durch den Druck des fortwährend sich lebhaft entwickelnden Wasserstoffs steigt die blaue Flüssigkeit, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen, durch das rechtwinklich gebogene Rohr hinüber in das Gemenge von NH_3 und NH_4Cl. Um zu verhindern, daß hiebei Zinkhydroxyd ausfällt und dadurch Chrom mitgerissen wird, muß beim Übertreiben das Gemenge gut geschüttelt werden; ferner ist darauf zu sehen, daß die Flüssigkeit stets kräftig ammoniakalisch bleibt, daher für den Notfall NH_3 bereit zu halten und, wenn nötig, sofort zuzugeben. Andererseits muß im Zylinder die Wasserstoffentwicklung beim Uebersteigen des $CrCl_2$ kräftig genug sein, damit beim Entleeren des Zylinders fortwährend der nötige Druck

1) Journ. f. pr. Ch. 23 : 56.

vorhanden ist und kein Nachfüllen von HCl nötig wird, da hiebei stets etwas Luft mit eindringt, was bei Anwesenheit von $CrCl_2$ durchaus zu vermeiden ist.

Man erhält in dem Kolben eine dunkelblaue, etwas violette Flüssigkeit, die schon beim Schütteln durch den Sauerstoff der Luft allmählich rot wird. Zur vollständigen Oxydation wird nun in einem kräftigen Strom mit Hilfe der Luftpumpe c. $^1/_4$ - $^1/_2$ Stunde Luft durch die Flüssigkeit gesaugt, bis die Farbe schön tiefrot geworden und eine weitere Zunahme der Rötung nicht mehr wahrzunehmen ist. Für die spätere Ausbeute ist die Vollständigkeit der Oxydation von wesentlicher Bedeutung. Hierauf wird die dunkelrote Flüssigkeit mit reichlich $2^1/_2$ mal soviel konzentrierter roher HCl versetzt und kurze Zeit gekocht. Bei zu langem Kochen kann leicht Zersetzung eintreten, besonders wenn die Reduktion nicht vollständig war; diese Zersetzung ist leicht zu erkennen am Uebergang der Farbe in dunkelgrün. Während des Kochens schon scheidet sich das Chloropentamminchromichlorid $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ langsam aus; beschleunigt und vollständiger wird die Fällung, wenn man vor oder beim Kochen noch etwas festes Chlorammonium zugibt. Sehr von Bedeutung für die Vollständigkeit der Fällung ist besonders auch der reichliche Zusatz von roher, oder konzentrierter Salzsäure. Nach dem Erkalten und Absitzen des Niederschlages gießt man von ihm die Flüssigkeit ab. Das Erkaltenlassen ist nötig, da sich dabei noch große Mengen des Salzes absetzen, besonders bei wiederholtem Umrühren.

Man erhält ein sehr schön karminrot gefärbtes Kristallpulver vermischt mit NH_4Cl. Das Gemenge von Chlorammonium und $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ wird nun nach den Angaben von Jörgensen[1]) getrennt, indem man es mit einem Gemisch von gleichen Teilen Wasser und roher Salzsäure behandelt; darin löst sich der Salmiak auf, während das unlösliche $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ zurückbleibt. Die nach der Fällung mit roher HCl vom Niederschlag abgegossene Flüssigkeit liefert nach 24stündigem Stehen gelbe Salmiakkristallmassen, die stark mit $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ durchsetzt sind; man befreit dieses Chlorochlorid auf die gleiche Art wie oben vom Salmiak.

Das so erhaltene rohe Chloropentamminchromichlorid wurde genau nach den Vorschriften von Jörgensen[2]) gereinigt, indem es mit einem

1) Journ. f. pr. Ch. 20:109 u. 110.
2) Journ. f. pr. Ch. 20:110.

Gemisch gleicher Teile H_2O und roher HCl gewaschen, dann in heißem, mit etwas H_2SO_4 angesäuertem Wasser gelöst wurde. Diese Lösung filtrierte man in sehr viel überschüssige, kalte konzentrierte HCl; da in dieser $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ unlöslich ist, scheidet es sich sofort aus. Der Niederschlag wurde alsdann kurze Zeit mit konzentrierter HCl gekocht, um das durch das heiße Wasser gleichzeitig entstandene Aquopentamminchromichlorid $(Cr.5NH_3.OH_2)\ Cl_3$ in Chloropentamminchromichlorid überzuführen. Hierauf wurde die HCl abgegossen, mit gleichen Teilen H_2O und konz. HCl gewaschen, mit Alkohol säurefrei gemacht und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Da bei dieser Christensen'schen Art der Darstellung des $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ die großen Mengen von Salmiak beim Arbeiten sehr lästig werden, und auch die Trennung dieser Mengen NH_4Cl von dem Chlorochlorid sehr viel Zeit beansprucht, stellte ich wiederholt $(Cl.Cr.5NH_3)\ Cl_2$, die Darstellungsmethode von Christensen modifizierend, auf folgende Art her.

Das in dem Christensen'schen Apparat hergestellte Chromchlorür wurde zuerst in eine Natriumacetatlösung eingeleitet, die zum Luftabschluß mit einer fingerdicken Ölschichte überlagert war, durch welche das Einleitungsrohr hindurch reichte. Der anfangs entstehende braunrote, flockige Niederschlag löst sich glatt in der Salmiak- Ammoniak-Mischung, die nun rasch zugegeben wird. Am einfachsten bewerkstelligt man dies mit einem großen Trichter, dessen weites Trichterrohr man langsam durch die Ölschichte hindurch steckt, so daß auch in dem Rohr Öl stehen bleibt, und die unter Luftabschluß liegende Chromoacetatlösung nicht vor dem Einfließen der $NH_3 + NH_4Cl$-Mischung mit Sauerstoff in Berührung kommt. Nach dem Einlaufen der $NH_3 + NH_4Cl$- Mischung wird die erhaltene dunkelblauviolette Lösung durch Abgießen von der Ölschichte befreit und dann genau wie oben nach den Angaben von Christensen und Jörgensen behandelt. Der durch diese Abänderung gesuchte Vorteil stellte sich ein, nämlich die Verringerung der Salmiakmengen. Es genügte in der nämlichen Menge Ammoniak ($^1/_4$ l), weniger als die Hälfte der Christensen'schen Salmiakmengen zu lösen, so daß der lästige Salmiakbodensatz gänzlich vermieden wurde; auch brauchte ich später bei der Fällung nur noch ganz geringe Mengen NH_4Cl zuzusetzen, um gleich gute Ausbeuten zu erhalten. Der Zinkniederschlag, der sonst so leicht auftritt u. dann unangenehme Folgen hat, wurde auf diesem Wege nie störend empfunden.

Das auf diese beiden Arten dargestellte und gereinigte $(Cl.Cr.5NH_3)Cl_2$ wurde zur Herstellung des noch unbekannten Aquopentamminchromifluorides $(Cr.5NH_3.OH_2)F_3$ zuerst in Aquopentamminchromihydrat (Roseochromhydrat)[1]) verwandelt, $(Cr.5NH_3.OH_2)(OH)_3$. Zu diesem Zwecke muß das Chlorochlorid unbedingt gut gereinigt sein, da auch ein geringer Salmiakgehalt das ohnehin sehr empfindliche Aquopentamminchromihydrat nur noch schneller zersetzen würde, als es so schon geschieht.

Zuerst wird aus c. 20 g Silbernitrat, in möglichst wenig H_2O gelöst, durch NaOH Silberoxyd frisch gefällt und gut dekantiert; nach dem Absitzen des Oxydes filtriere man die Waschflüssigkeit jedesmal durch ein ziemlich, jedoch nicht zu dichtes Filter, so daß sich darauf eine dünne Schichte von Ag_2O ablagert. Von jetzt ab ist bei rotem Licht zu arbeiten,[2]) da das Roseochromhydrat am Licht sich sehr rasch unter NH_3- Entwicklung zersetzt. Das vollständig ausgewaschene Ag_2O spült man in der Dunkelkammer in einiger Entfernung des schwachroten Lichtes noch feucht in einen Mörser, in dem sich c. 5 g trockenes $(Cl.Cr.5NH_3)Cl_2$ befinden, und reibt rasch aber kräftig die Masse zusammen; länger als höchstens fünf Minuten darf dies nicht dauern, da sonst NH_3 - Geruch auftritt und damit die Zersetzung stattgefunden hat. Das gut zusammengeriebene Gemenge wird rasch auf das präparierte Filter gespült und noch soviel H_2O zugegossen, daß man schließlich 150 - 200 ccm Lösung erhält, die in einer untergestellten Platinschale aufgefangen wird. Diese Aquopentamminchromihydratlösung ist tiefrot und zersetzt sich nach ganz kurzer Zeit, schon wenn das Filtrieren zu langsam geht, unter Abscheidung von Chromoxyd und Entwicklung von Ammoniak sehr rasch. Auffallender NH_3-Geruch zeigt also bei dieser Operation ziemlich fortgeschrittene Zersetzung an. Zur Verhinderung der raschen Zersetzung genügt, wie Christensen[3]) zeigte, die Neutralisation der stark alkalischen Flüssigkeit durch eine Säure. Hiedurch scheidet sich dann zugleich das immer noch vorhandene AgCl aus, wenn man auch, um das Chlorsilber zurückzuhalten, die erste Hälfte des Filtrates auf das Filter zurückgegossen hatte. Analog den Darstellungsarten von Aquopentamminchro-

---

1) Christensen: Journ. f. pr. Ch. 23 : 27 u. 28.
2) Bemerk: Es empfiehlt sich sogar schon die Darstellung des Silberoxyds in der Dunkelkammer vorzunehmen.
3) Jonrn. f. pr. Ch. 23 : 28.

mi-bromid[1]) $(Cr.5NH_3.OH_2)\ Br_3$ und Jodid[2]) $(Cr.5NH_3.OH_2)\ J_3$, von denen Jörgensen bei der Herstellung seiner Bromo- u. Jodopurpureo-Reihe ausging,[3]) suchte ich zu dem unbekannten Aquopentamminchromifluorid $(Cr.5NH_3.OH_2)\ F_3$ zu gelangen.

Ich neutralisierte die erhaltene Aquopentamminchromihydratlösung mit mittelstarker Flußsäure gleich beim Eintropfen in die Platinschale und erhielt dadurch eine gelbrote, mehr ins Gelb gehende Lösung, die offenbar das Fluorid: $(Cr.5NH_3OH_2)\ F_3$ enthalten mußte. Von jetzt an kann wiederum im zerstreuten Tageslicht gearbeitet werden. Bei Anwendung von überschüssiger konzentrierter HF schied sich denn auch bei einer späteren Darstellung, wenn auch nur in geringer Menge, ein gelber, flockiger Niederschlag aus, dessen Analyse bei der Untersuchung die obige Annahme bestätigte:

Der gelbe Niederschlag, vermutlich $(Cr.5NH_3.OH_2)\ F_3$, wurde mit $CaCl_2$ versetzt, u. man erhielt einen Niederschlag von CaF_2; im Filtrat bestimmte man NH_3 maßanalytisch durch Kochen mit MgO und Einleiten des NH_3 in $^1/_{10}$ N: H_2SO_4; Rücktitrieren mit $^1/_{10}$ N: NaOH.

I. Angw. Subst: 0,1872 g; CaF_2: 0,1032 g F= 26,86 %. Berechnete Fluormenge für $(Cr.5NH_3.OH_2)\ F_3$: 26,87 %.

Ammoniakbestimmung: Vorgelegt: 50 ccm H_2SO_4 ($^1/_{10}$N.); Titration: 6,04 ccm $^1/_{10}$ N: NaOH; 0,0747 g NH_3= 39,90 %; Berechnet 40,07 % Ammoniak.

II. Angew. Subst. 0,1992 g; CaF_2: 0,1098 g; sind F= 26,86 %

Vorgelegt: 50 ccm H_2SO_4 ($^1/_{10}$ N.) Titration: 3,11 ccm $^1/_{10}$ N: NaOH; 0,0817 g NH_3= 41,01 %.

Für die Darstellung des Fluorofluorides $(F.Cr5NH_3)\ F_2$ genügte die Lösung von $(Cr.5NH_3.OH_2)\ F_3$, und brauchte der Körper nicht notwendigerweise in den festen Zustand gebracht zu werden. Wurde der gelbe Körper $(Cr.5NH_3.OH_2)\ F_3$ nicht gleich abfiltriert, sondern längere Zeit mit der Lösung stehen gelassen, so ging er wiederum in Lösung, wobei die gelbrote Färbung derselben in reines Rot überging infolge der allmählichen Umwandlung in das Purpureosalz $(F.Cr.5NH_3)\ F_2$.

Die orange gefärbte, nach längerem Stehen mehr rote, schwach sauere Lösung wurde unter einem Ventilator rasch eingeengt, da sie

---

1) Christensen: Journ. f. pr. Ch. 23: 34.
2) Christensen: Journ. f. pr. Ch. 23: 37.
3) Journ. f. pr. Ch. 23: 84; 23: 91.
Bemerkung: Eine weitere Bestätigung finden wir später. S. 22.

das Eindampfen nicht vertrug, sondern unter Ausscheidung von Cr_2O_3 sich zersetzte, und dann mit überschüssiger HF (mittelstark) etwas gekocht; die erwartete Ausscheidung von $(F.Cr.5NH_3)\ F_2$, wie bei Jörgensen's Bromobromiden und Jodojodiden,[1]) erfolgte nicht, wohl aber trat nach einiger Zeit bei nicht genügender Konzentration wiederum Zersetzung ein. Die Anwendung der verschiedensten Fällungsmittel führte ebenfalls zu keinem Frfolg; Alkohol verursachte nur eine milchige Trübung, ein filtrierbarer Niederschlag kam nicht zustande, bis endlich bei einem Versuch mit Aceton eine vollständige Fällung erreicht werden konnte. Bei Zusatz von einem halben Volumen Aceton erfolgte die Bildung von langen, schön seideglänzenden Schlieren, die lebhaft durcheinander wallten und sich allmählich zu einem blaßrosa, flockigen Niederschlag verdichteten, wenn ein Schütteln gänzlich vermieden wurde. Über Nacht hatte sich der Niederschlag gesetzt, und es konnte die darüber stehende, farblose Flüssigkeit abgegossen werden. Hierauf wurde er in H_2O gelöst und abermals mittels Aceton gefällt; nach dem Filtrieren wusch man ihn mit halb-verdünnter HF und machte mit Alkohol dann säurefrei. Der noch feuchte Niederschlag wurde zuerst auf dem Wasserbade und dann vollständig bei gewöhnlicher Temperatur über konzentrierter H_2SO_4 getrocknet, wobei die blaßrosa Färbung immer mehr dunkelte, bis man schließlich ein tiefrotes Kristallpulver hatte.

Rein erhalten konnte man den Körper auch dadurch, daß man, statt zum zweitenmale mit Aceton zu fällen, die wässerige Lösung des Körpers in stark konzentrierte HF einfiltrierte; bei genügender Kühlung scheidet sich das Salz wiederum vollkommen aus, da es in konzentrierter HF so ziemlich unlöslich ist.

Die Analysen ergaben die Identität dieses Salzes mit dem gesuchten Fluoropentamminchromifluorid: $(F.Cr.5NH_3)\ F_2$.

Durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak wurde das Salz zuerst zersetzt, und dann das Chrom mit NH_3 und NH_4Cl bestimmt:

Subst:	Gef. Cr_2O_3:	% Cr:
0,1884 g.	0,0726 g.	26,38
0,2018 g.	0,0782 g.	26,56
0,2140 g.	0,0837 g.	26,82
0,2265 g.	0,0887 g.	26,35
0,2434 g.	0,0951 g.	26,73

Für $(F.Cr.5NH_3)\ F_2$ berechnete Chrommenge: 26,84 %.

1) Journ. f. pr. Ch. 23 : 84 u. ff. und 23 : 91 u. ff.

Ammoniak wurde durch Kochen mit MgO in $^1/_{10}$ N: H_2SO_4 übergetrieben und dann maßanalytisch mit $^1/_{10}$ N: NaOH bestimmt:

Subst:	ccm H_2SO_4:	ccm NaOH:	NH_3:	$^0/_0$ NH_3:
0,2330 g.	80	20,9	0,1009 g.	43,30
0,2540 g.	80	15,1	0,1108 g.	43,63
0,2632 g.	80	12,4	0,1149 g.	43,66
0,2286 g.	80	21,18	0,9999 g.	43,74
0,2435 g.	80	17,38	0,1065 g.	43,73

Die für (F. Cr. 5 NH_3) F_2 berechnete Ammoniakmenge ist: 43,81 $^0/_0$.

Fluor wurde ermittelt durch Fällung mit $CaCl_2$ aus dem Filtrat von Cr $(OH)_3$, das man erhält nach der Zersetzung durch Kochen mit NH_3 und NH_4Cl; NH_3 wird gänzlich vertrieben, und angesäuert:

Subst.	Gef. CaF_2:	$^0/_0$ F:
0,2136 g.	0,1285 g.	29,47.
0,2080 g.	0,1252 g.	29,32.
0,2001 g.	0,1220 g.	29,71.
0,2286 g.	0,1370 g.	29,20.
0,2324 g.	0,1400 g.	29,35.

Berechnete Fluormenge: 29,38 $^0/_0$.

Das Fluoropentamminchromifluorid: (F. Cr. 5 NH_3) F_2 ist, wie schon erwähnt, im feuchten Zustand anfangs nach der Fällung ein fleischfarbiger Körper, trocken ein karminrotes Kristallpulver, etwas heller als das Chlorochlorid (Cl. Cr. 5 NH_3) Cl_2, aber mit ähnlichem Violettschimmer. Beim Kristallisieren bildet es kleine Oktaëder; in Wasser ziemlich schwer löslich, jedenfalls schwerer als (Cl. Cr. 5 NH_3) Cl_2. Die kalte, wässerige gesättigte Lösung ist dunkelrosenrot mit einem Stich ins Violette ähnlich stark wie beim Chlorochlorid. Bei eintägigem Stehen an dem Licht wird sie immer mehr blauviolett, der rote Ton verschwindet ganz, es entstehen basische Aquopentamminverbindungen. Beim Erwärmen der angesäuerten wässerigen Lösung, ja schon beim längeren Stehen, verwandelt sich das Salz leicht in das entsprechende Aquopentamminfluorid: (Cr. 5 NH_3. OH_2) F_3, erkenntlich schon an dem Farbenumschlag in helles Gelbrot und Verschwinden des Violetten. In verdünnter HF ist (Cr. 5 NH_3. F) F_2 beinahe ganz unlöslich, in konzentrierter HF gänzlich, so daß man aus der konzentrierten wässerigen Lösung das Salz beinahe vollkommen mit konz. HF bei guter Kühlung abscheiden kann. Im Gegensatz zu dem fast unverändert bleibenden (Cl. 5 NH_3. Cr) Cl_2 wird das Fluorofluorid wie das (Br. Cr. 5 NH_3) Br_2

bei längerem Kochen mit Ammoniak zersetzt. Durch Kochen mit Na OH geht es zuerst in $(Cr.5NH_3.OH_2)F_3$ über, nach weiterem Kochen entwickelt sich NH_3 und scheidet sich $Cr(OH)_3$ ab.

Eine andere Art der Darstellung von $(F.Cr.5NH_3)F_2$ ist folgende: Der erwähnte[1]) rasch filtrierte, gelbe Niederschlag $(Cr.5NH_3.OH_2)F_3$, den man beim Übersättigen des Aquopentamminchromihydrates mit HF vorübergehend in geringer Menge erhält, wird bei 100 - 110° getrocknet, wird hiebei allmählich ganz rot, indem er unter Verlust von - OH_2 - in das Fluorofluorid $(F.Cr.5NH_3)F_2$ übergeht.

Es wurden 0,1486 g des trockenen $(Cr.5NH_3.OH_2)F_3$ bei 100° längere Zeit im Luftbade gelassen; man erhielt 0,1360 g eines roten Körpers. Die Fluorbestimmung gab CaF_2 = 0,0546 g, das sind 0,0266 g F = 19,56. % Berechnet man die Fluormenge für $(F.Cr.5NH_3)F_2$ und zwar für die beiden extraradikalen Fluoratome, so erhält man 19,68 % F. Es ist also beim Erhitzen das Purpureosalz entstanden, was nur bei den Aquopentamminen der Fall ist. Bei dieser Herstellungsart sind aber die Mengen, die man erhalten kann, derartig gering, daß diese Methode ernstlich nicht in Frage kommen kann.

Eine dritte Art der Darstellung, die aber ebenso wie die zweite wegen zu minimaler Ausbeute nur theoretischen Wert besitzt, ist die aus den Hexamminchromiverbindungen, gerade so wie bei den Bromo- und Jodoverbindungen. Kocht man eine konzentrierte Lösung von Hexamminchrominitrat: $(Cr.6NH_3)(NO_3)_3.2H_2O$ mit konzentrierter Flußsäure, so scheidet sich — bei genügender Konzentration schon beim Einfiltrieren in die Säure — ein gelber Körper aus, offenbar Hexamminchromifluorid $(Cr.6NH_3)F_3.2H_2O$; durch anhaltendes Kochen dieses Niederschlages mit mittelstarker HF löst er sich und es geht die gelbe Farbe ganz langsam in Rot über, indem sich das $(Cr.6NH_3)F_3.2H_2O$ zum Teil, wenn auch in geringer Menge, in das $(Cr.5NH_3.F)F_2$ verwandelt. Bei ganz langsamem Eindampfen gelingt es etwas mehr heraus zu bekommen, eventuell zur Ausführung der Analyse, wenn man das unveränderte $(Cr.6NH_3)F_3.2H_2O$ durch fraktionierte Lösung mit H_2O davon trennt, in welchem das gelbe Hexamminfluorid beinahe unlöslich ist. Die Reaktionen der roten Lösung stimmen mit denen des $(F.Cr.5NH_3)F_2$ vollständig überein.

Die frische, gesättigte wässerige Lösung von $(F.Cr.5NH_3)F_2$ zeigte gegen verschiedene Reagentien folgendes Verhalten:

---

1) Siehe Seite: 19.

Eine gleiche Menge rohe HCl liefert über Nacht einen roten kristallinischen Niederschlag von Fluoropentamminchromichlorid, leicht löslich in Wasser.

Konzentrierte und verdünnte HNO_3 gibt keinen Niederschlag, die Violettfärbung tritt mehr hervor, mit Aceton eine leichte Trübung.

Natriumquecksilberchlorid $HgCl_2 . 2NaCl$ liefert beim Stehenlassen einen dunkelrosenroten Niederschlag, bestehend aus kleinen vierseitigen Doppelpyramiden, schwer löslich in Wasser.

Kobaltikaliumnitrit, $Co(NO_2)_3 . 3KNO_2$, gibt sofort einen Niederschlag von mikroskopischen, fleischfarbigen Nadeln.

Kaliumchromat erzeugt sofort einen bräunlichgrünen Niederschlag, schwer löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe.

Kaliumbichromat fällt einen gelbbraunen Körper, leicht löslich in Wasser.

Kaliumjodat fällt hell fleischfarbige Nadelmengen.

Cyankalium veranlaßt sofort eine Ausscheidung von großen, gebogenen, glänzenden Blättchen von Fleischfarbe, schwer löslich in Wasser.

Rhodankalium gibt mikroskopische Nadeln von zartrosa Färbung.

Ferrocyankalium sofort große, gewölbte Blättchen, in der Kälte schmutzig graugrün, beim Erwärmen schön hellgrün werdend.

Ferricyankalium über Nacht einen blauvioletten, schönen Niederschlag, der sich am Glase festlegt; unlöslich in Wasser und Säuren.

Phosphormolybdänsaures Ammonium: Sofort mikroskopische, fleischfarbige Blättchen, beim Stehen voluminös sich zusammenballend.

Pikrinsaures Natrium: Sofort ungemein dichter, schön orange gefärbter Niederschlag, bestehend aus langen Nadeln; in Wasser mit zitronengelber Farbe ziemlich leicht löslich, trocken explosiv.

Natriumthiosulfat: Fleischfarbiger, beim Stehen stark zunehmender Niederschlag.

Kieselfluorwasserstoffsäure gibt zum Unterschied vom Bromobromid und Chlorochlorid keinen Niederschlag.

Durch Ersatz der im Fluoropentamminchromifluorid $(F.Cr.5NH_3)F_2$ extraradikalen beiden Fluoratome durch andere elektronegative Atome oder Atomgruppen können die Verbindungen der Fluororeihe: $(F.Cr.5NH_3)X_2$ hergestellt werden; von ihnen wurden einige der wichtigsten dargestellt und untersucht:

Fluoropentamminchromichlorid:

$(F.Cr.5NH_3)\ Cl_2$.

Es wird erhalten, indem man eine konzentrierte wässerige Fluorofluoridlösung mit dem gleichen Volumen roher HCl versetzt und dann etwas kocht; bei ganz konzentrierten Lösungen scheidet sich das Fluorochlorid schon jetzt aus, sonst erst beim Stehen. Es ist ein karmoisinrotes Kristallpulver, etwas dunkler als das Fluorofluorid mit ziemlichem Violettschimmer. Im kristallisierten Zustand zeigen sich kleine Oktaëder, leichter löslich in Wasser als das Fluorofluorid und das Chlorochlorid. Gereinigt wird das $(F.Cr.5NH_3)\ Cl_2$ durch Waschen mit verdünnter HCl und dann mit Alkohol; bei 100° getrocknet kaum merklicher Wasserverlust. Eigentümlich ist sein Verhalten zu Ferrocyankalium; dies gibt zunächst keinen Niederschlag; wird aber dann die Lösung mit Aceton versetzt, so läßt sie eine gelbe konzentrierte Lösung zum Boden des Glases sinken, aus der dann rasch kleine, gelbgefärbte, viereckige Blättchen auskristallisieren.

Ferricyankalium gibt an und für sich ebenfalls keinen Niederschlag; erst auf Zusatz von Aceton setzt sich ein schön grasgrüner, flockiger Körper ab.[1])

Fluorsiliziumwasserstoffsäure verursacht keine Fällung, erst durch Aceton entsteht eine Trübung.

Pikrinsaures Natrium erzeugt erst beim Schütteln nach einiger Zeit einen dichten gelben Niederschlag aus feinen Nadeln bestehend.

Analysen:

Fluor wurde gefunden, indem die Fluorochloridlösung mit NH_3 zersetzt, $Cr.(OH)_3$ abfiltriert und dann mit $Ca\,Cl_2$ nach Vertreibung des NH_3 und Ansäuerung gefällt wurde; das Filtrat vom erhaltenen $Ca\,F_2$ diente zur Cl-Bestimmung:

Subst:	Gef. $Ca\,F_2$:	% F:
0,1802 g.	0,0322 g.	8,70.
0,2052 g.	0.0354 g.	8,41.
0,1964 g.	0,0338 g.	8,38.
0,2040 g.	0,0342 g.	8,15.
0,1842 g.	0,0316 g.	8,36.
0,2174 g.	0,0380 g.	8,52.

Berechnete Fluor-Menge: 8,37%.

1) Bemerk: Beim Kochen verwandelt sich der grüne Körper nach und nach in einen blauvioletten.

In der letzten Menge wurde Fluor extra bestimmt.
Chlorbestimmung aus dem Rückstand der Fluorbestimmung:

Substanz:	Gef. AgCl:	% Cl:
0,1842g.	0,2309g.	31,00
0,1964g.	0,2472g.	31,14
0,1796g.	0,2259g.	31,67

Berechnete Cl- Menge: 31,28%.

Fluoropentamminchrominitrat:

$(F.Cr.5NH_3).(NO_3)_2$.

Ein Versuch mittels verdünnter oder konzentrierter Salpetersäure zu diesem Salz zu gelangen, führte nicht zum Ziele, denn die Bildung eines Niederschlages blieb aus, auch bei großem Ueberschuß der Säuren; ferner versagten Alkohol und Aceton als Fällungsmittel. Dagegen konnte das Nitrat auf folgendem Umweg erhalten werden:

Die konzentrierte $(F.Cr.5NH_3)\ F_2$- Lösung wurde mit $Ca(NO_3)_2$ versetzt und der abgeschiedene Niederschlag von CaF_2 nach kurzem Aufkochen abfiltriert. Das Filtrat wurde nun mit Aceton ausgefällt; man erhielt einen schön fleischfarbigen Niederschlag, der beim Trocknen unter 100° nachdunckelte bis zu Karminrot mit einem leichten Stich ins Violette. Die Analyse ergibt Cr- und F- Gehalt für $(F.Cr.5NH_3)(NO_3)_2$.

Diese Darstellungsweise ist zugleich auch deshalb wichtig, weil die hiebei stattfindende Reaktion den Beweis liefert für die Fluoropurpureo-Natur unseres Salzes, daß es sich also nicht etwa um Aquopentammin handeln konnte. Der Vorgang spielt sich offenbar so ab, daß zwei Fluoratome ersetzt wurden durch zwei NO_3 - Gruppen des $Ca(NO_3)_2$, ein Fluoratom aber bei dem Prozesse vollständig unberührt blieb, mit anderen Worten, ein F ist fester gebunden als die beiden anderen Fluoratome und reagiert nicht auf Ca, und das ist nur der Fall bei einem nicht ionisierten, also intraradikalen Atom, die beiden anderen sind Ionen und extraradikal:

$$(F.Cr.5NH_3\ \overline{|F_2 + Ca}\ (NO_3)_2 = (F.Cr.5NH_3).(NO_3)_2 + CaF_2.$$

Gereinigt wird das Salz durch Waschen mit mittelstarker HNO_3 und dann mit Alkohol. Es ist leichter in Wasser löslich als das Fluorofluorid, ungefähr gleichend dem $(Cl.5NH_3.Cr)\ Cl_2$ bezüglich der Löslichkeit. Aus der gesättigten Lösung von $(F.Cr.5NH_3)(NO_3)_2$

erhält man durch konzentrierte oder rohe HCl das $(F.Cr.5NH_3)Cl_2$ und durch konzentrierte HF wiederum $(F.Cr.5NH_3)F_2$. Beim Kristallisieren entstehen kleine, meist verwachsene Oktaëder.

Analysen: Fluorbestimmung mit $CaCl_2$ als CaF_2 aus dem Filtrat, das man von dem $Cr(OH)_3$ nach der Zersetzung durch Kochen mit NH_3 erhielt; NH_3 dann vertrieben und angesäuert: Berechnete F- Menge:6,77%.

Subst.	Gef. CaF_2:	% F:
0,1980 g.	0,0284 g.	6,99.
0,2038 g.	0,0283 g.	6,77.
0,1994 g.	0,0276 g.	6,61.
0,1966 g.	0,0274 g.	6,73.

NO_3 wurde bestimmt durch Austreiben der HNO_3 mit H_2SO_4, Auffangen in $^1/_{10}$N: NaOH und Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$N. Säure. (Rose & Finkener[1])

Subst.	ccm. $\frac{N}{10}$ NaOH:	ccm. H_2SO_4:	NO_3:	$\%NO_3$:
0,2018 g.	20	5,62	0,0892 g.	44,20
0,2050 g.	20	5,46	0,0902 g.	44,00.
0,2095 g.	20	5,07	0,0926 g.	44,20.
0,2112 g.	20	4,94	0,0934 g.	44,22.

Theoretische NO_3- Menge: 44,22%.

Fluoropentamminchromichromat:

$(F.Cr.5NH_3).CrO_4$.

Eine konzentrierte Lösung von $(F.Cr.5NH_3)F_2$ oder von $(F.Cr.5NH_3)Cl_2$ gibt mit einer Kaliumchromatlösung bald einen dicken Niederschlag von braungrüner Farbe, $(F.Cr.5NH_3)CrO_4$. Derselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und zwar mit gelbgrüner Farbe. Beim Trocknen unter 100° geht kein Wasser fort.

Analysen: Chromsäurebestimmung mit $HgNO_3$ als Cr_2O_3 nach dem Glühen des Niederschlages:

Subst:	Gef. Cr_2O_3:	% CrO_4:
0,1990 g.	0,0552 g.	42,31.
0,2004 g.	0,0560 g.	42,65.
0,1876 g.	0,0524 g.	42,62.
0,1964 g.	0,0548 g.	42,57.

Berechnete CrO_4- Menge: 42,65%.

1) Zts. f. anal. Ch. v. Fres. 1 : 309.

Fluoropentamminchromiferricyanid:

$(F.Cr.5NH_3)_3\ Fe_2Cy_{12}$.

Mit Ferricyankalium entsteht in einer $(F.Cr.5NH_3)\ F_2$ - Lösung sofort eine eigenartig gelbgrüne Färbung. Nach längerem Stehen fällt ein Niederschlag aus von blaugrüner Färbung, violett spielend, der in H_2O schwer löslich ist, bei 100° getrocknet grünlich blau wird, $(F.Cr.5NH_3)_3\ Fe_2Cy_{12}$. Wird seine Lösung gekocht, so tritt Zersetzung ein, und es bildet sich nunmehr allmählich ein ziemlich schön reinblauer, dunkler Körper, der sich am Glase festlegt wie das Berlinerblau, bei der Durchsicht aber durch einen wunderchönen dunkelvioletten Schimmer überrascht; der Körper ist unlöslich in H_2O und Säuren:

Analysen: Bestimmung von H_3FeCy_6 nach Lensen[1]) und Mohr[2]) mit KI, konz. HCl, $ZnSO_4$ und doppeltkohlensaurem Natron; Titrierung des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat und Berechnung des $FeCy_6K_3$.

Subst.	ccm. Thios.	ccm. Jod:	$FeCy_6$:	% $FeCy_6$:
0,3022 g.	9,5 (6,76)	2,74	0,1433	47,42.
0,2738 g.	8,7 (6,05)	2,65	0,1284	46,90.
0,2908 g.	10,0 (6,50)	3,50	0,1378	47,27.
0,2988 g.	9,0 (6,69)	2,31	0,1418	47,46.

Berechnete Menge: 47,49 % $FeCy_6$.

Mit Ferrosalzen entsteht Turnbullsblau, also Ferrisalz.

B. Fluoropentamminkobalti-Salze.

Bei den großen Analogien zwischen Chromammoniak- und Kobaltammoniak-Verbindungen wurde nun versucht, auf ähnliche Art auch zu der noch fehlenden Fluoropentamminkobalti- Reihe $(F.Co.5NH_3)\ X_2$ zu gelangen. Wie bei den Chrompurpureosalzen[3]) wurde auch bei den Kobaltpurpureosalzen zur Darstellung der Bromoreihe[4]) von dem

1) Annal. 91 : 240.
2) Annal. 105 : 53.
3) Journ. f. pr. Ch. 25 : 83.
4) Journ. f. pr. Ch. 19 : 49 u. ff.

entsprechenden Aquopentamminbromid $(Co.5NH_3.OH_2)Br_3$ ausgegangen, bei der Darstellung der übrigen Chrompentamminverbindungen ebenfalls von den zugehörigen Aquoverbindungen $(Cr.5NH_3.OH_2)J_3$,[1]) bezw. $(Cr.5NH_3.OH_2)F_3$ [2]), und so begann auch die Darstellung der Fluorokobaltreihe $(F.Co.5NH_3)X_2$ mit der Herstellung von Aquopentamminkobaltifluorid $(Co.5NH_3.OH_2)F_3$.

Eine konzentrierte Lösung von Aquopentamminkobaltichlorid $(Co.5NH_3.OH_2)Cl_3$. das[3]) in der Sammlung des Laboratoriums für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule Stuttgart in größerer Menge vorhanden war und in liebenswürdigster Weise durch den Vorstand Hrn. Prof. Dr. C. Hell zur Verfügung gestellt wurde, versetzte man mit konzentrierter HF im Überschuß und kochte; dadurch verwandelte[4]) sich $(Co.5NH_3.OH_2)Cl_3$ zuerst in $(Co.5NH_3.OH_2)F_3$, das Aquopentamminkobaltifluorid, dann durch die überschüssige HF weiter in das entsprechende Purpureosalz[4]) $(F.Co.5NH_3)F_2$, kenntlich schon an dem Farbenumschlag in violettrot. Wie bei der Herstellung von $(F.Cr.5NH_3)F_2$ die Aquo-Verbindung $(Cr.5NH_3.OH_2)F_3$ nicht in festem Zustande[5]) vorhanden sein mußte, so wurde auch hier die Isolierung des zuerst gebildeten Aquopentamminkobaltifluorids umgangen und sofort zur Überführung in das Purpureosalz $(F.Co.5NH_3)F_2$ seine Lösung mit der noch überschüssig vorhandenen HF gekocht. Das Fluorofluorid, das sich nun mehr gebildet haben sollte, fiel zwar ebenfalls wie beim analogen Chromsalz nicht von selbst aus im Gegensatz zum Kobaltbromopentamminbromid,[6]) und so wurde wiederum mit Aceton ausgefällt; diese Fällung hier ist aber nicht so vollkommen wie beim Fluoropentamminchromifluorid, sondern man erhält eine nur teilweise Ausscheidung auch nach längerem Stehen; die überstehende Flüssigkeit wird nie farblos, ist sogar stets noch ziemlich stark rot gefärbt. Der blaßrosafarbige Niederschlag, anfangs ebenfalls die auf-

---

1) Journ. f. pr. Ch. 25 : 91 u. ff.

2) Siehe Seite 18 dieser Arbeit.

3) Philos. Mag. 35 : 245; Journ. f. pr. Ch. 31 : 54.

4) Vergl. Seite 12 dieser Arbeit.

5) Vergl. auch Darstellung des $(Br.Co.5NH_3)Br_2$: Journ. f. pr. Ch. 19 : 49 u. ff.

6) Jörgensen: Journ. f. pr. Ch. 19 : 51

fallenden seideglänzenden Schlieren bildend, ballt sich allmählich flockig zusammen und setzt sich über Nacht ab, sodaß filtriert werden kann. Schütteln nach der Fällung mit Aceton muß vermieden werden, da sonst die Flockenbildung nicht stattfindet und das Filtrieren zum mindesten sehr erschwert, wenn nicht wegen des Durchgehens des feinen Niederschlages durch das Filter beinahe unmöglich wird. Sodann wurde der Niederschlag mit verdünnter HF öfters gewaschen, mit Alkohol entsäuert und getrocknet; das Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur ist dem bei 100° vorzuziehen, da dann das Salz zu keiner so kompakten, sehr schwer vom Filter sich ablösenden Masse sich zusammen setzt wie bei 100° und ohne Mühe vom Filter entfernt werden kann.

Das getrocknete Fluoropentamminkobaltifluorid $(F.Co.5\,NH_3)\,F_2$ ist dunkelrot, etwas violett schimmernd; in Wasser ist es bedeutend schwerer löslich als das Chromfluorofluorid $(F.Cr.5\,NH_3)\,F_2$. Die Farbe der Lösung ist dunkelrot deutlich zu Violett gehend; sie verliert ziemlich rasch die dunkle Röte und geht in helles Ziegelrot über veranlaßt durch die Bildung des Aquosalzes $(Co.5\,NH_3.OH_2)\,F_3$. Der Übergang in die Aquopentamminkobalti- Verbindung erfolgt viel rascher als bei der analogen Chromverbindung $(F.Cr.5\,NH_3)\,F_2$, sogar schon in der Kälte, in der Wärme dagegen noch schneller, so daß beim Arbeiten mit diesem Körper nur kalte oder doch wenigstens nur schwach erwärmte Lösungen zur Anwendung kommen sollen; außerdem ist es ratsam, immer frische Lösungen zu benützen, was zwar bei $(F.Cr.5\,NH_3)\,F_2$ auch sehr zu empfehlen, aber nicht wie hier so überaus notwendig ist. $(F.Co.5\,NH_3)\,F_2$ ist in verdünnter HF wenig löslich, in konzentrierter HF fast gar nicht. Beim Erhitzen über 110° gibt das Salz eine honigdicke dunkelrote Masse.

Auch vom Chloropentamminkobaltichlorid $(Cl.Co.5\,NH_3)\,Cl_2$ ausgehend läßt sich dieses $(F.Co.5\,NH_3)\,F_2$ erhalten, indem man genau wie bei der Darstellung des $(F.Cr.5\,NH_3)\,F_2$ mit Silberoxyd zuerst das Aquopentamminkobalthydrat[1]) herstellt und dann ganz so verfährt wie beim Chromsalz[2]) geschehen.

Analysen: Fluor wurde bestimmt als CaF_2 mit $CaCl_2$ im Filtrat von

---

1) Journ. f. pr. Ch. 18 : 220.
2) Vergl. S. 18 dieser Arbeit

der durch Kochen mit NH_3 zersetzten Lösung, wie früher:

Subst.	Gef. CaF_2:	% F:
0,2344 g.	0,1362 g.	28,31.
0,1988 g.	0,1154 g.	28,28.
0,2010 g.	0,1180 g.	28,60.
0,2102 g.	0,1222 g.	28,32.

Berechnete Fluormenge: 28,35 %.

Kobalt wurde elektrolytisch bestimmt nach der Zersetzung mit NH_3 und Auflösung des Niederschlages durch Oxalsäure und Ammoniumoxalat; D_{100} = 1,5 Am. bezw. 0,75 Am.

Subst:	Gef. Co:	% Co:
0,1982 g.	0,0580 g.	29,27.
0,2406 g.	0,0704 g.	29,26.
0,2168 g.	0,0640 g.	29,52.
0,2052 g.	0,0602 g.	29,34.

Berechnete Co - Menge: 29,35 %.

Ammoniak maßanalytisch bestimmt wie bei den Chromverbindungen:

Subst:	ccm $\frac{N}{10}$ H_2SO_4:	ccm NaOH:	NH_3:	% NH_3:
0,2946 g.	80	6,7	0,1245 g.	42,26.
0,2222 g.	80	25,3	0,0930 g.	41,85.
0,2762 g.	80	11,4	0,1166 g.	42,22.
0,2114 g.	80	27,5	0,0892 g.	42,19.

Berechnete NH_3- Menge = 42,29 %

Mit den verschiedenen Reagentien ergaben sich folgende Reaktionen:

Reine HCl erzeugt sofort einen mikroskopischen Niederschlag; beim Stehen erscheint eine violettrote Kristallmasse, in H_2O leicht löslich.

Konzentrierte Salpetersäure im Überschuß gibt einen roten Niederschlag, nicht so violett wie der HCl - Niederschlag, sehr leicht löslich in Wasser.

Natriumquecksilberchlorid liefert bei leichtem Erwärmen einen fleischfarbigen Niederschlag.

Kobaltikaliumnitrit: Anfangs mikroskopisch feine Fällung, die aber wiederum verschwindet.

Kaliumbichromat: Sofort rotbraunen Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in Mineralsäuren, Lösung gelbbraun.

Kaliumchromat: Sofort gelbbrauner Niederschlag aus Blättchen bestehend; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Essigsäure; kristallisiert in langen Prismen und Doppelpyramiden.

Cyankalium fällt sofort große, leicht gelbgefärbte, quadratische Blättchen mit schönem Glanz.

Rhodankalium gibt sofort mikroskopische Blättchen und Nadeln, leicht gelbgefärbt.

Ferrocyankalium: Sofort mikroskopische gelbe Blättchen, dann grauvioletten Niederschlag, unlöslich in Wasser, löslich in starken Säuren mit graulich violetter Farbe. Beim Erhitzen wird der Niederschlag dunkelgrün, nach längerer Belichtung dunkelbraun.

Phosphormolybdänsaures Ammonium erzeugt einen feinen gelben Niederschlag, im Überschuß fleischfarbige Fällung, die sich wieder löst.

Pikrinsaures Natron: Sofort einen dicken, dunkelgelben, voluminösen Niederschlag, leichter in Wasser löslich als der pikrinsauere Niederschlag des Chromfluorofluorids, aber nicht so orange gefärbt.

Natriumthiosulfat: Rosa Fällung, beim Stehen zunehmend.

Ferricyankalium: Sofort braune Färbung, nach dem Kochen fluoreszierend, im durchfallenden Licht braun, im auffallenden grün; über Nacht dunkelbrauner Niederschlag, unlöslich in H_2O, schwer löslich in Säuren.

Kieselfluorwasserstoffsäure: Keinen Niederschlag.

Quecksilberchlorid: Schwach rosa, etwas bläulich gefärbter Niederschlag, in H_2O schwer löslich.

Ammoniummolybdänat: Orangefarbige Fällung, kristallisierend in schönen Doppelpyramiden und langen großen Prismen.

Antimonpentachlorid: Nach 12-stündigem Stehen dunkelrote Doppelpyramiden.

Durch Ersatz der extraradikalen X_2 in der allgemeinen Formel das Fluoropentamminkobaltifluorids $(F.Co.5NH_3)X_2$ durch elektronegative Atome und Atomgruppen können wiederum wie bei $(F.Cr.5NH_3)X_2$ die Verbindungen der Fluoropentamminkobaltireihe dargestellt werden; hievon einige:

Fluoropentamminkobaltichlorid:

$(F.Co.5NH_3)Cl_2$.

Dieses Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von $(F.Co.5NH_3)F_2$ mit einem gleichen Volumen roher oder reiner HCl versetzt und über Nacht stehen läßt. Schon bald nach dem Säurezusatz scheidet sich das Salz ab; durch leichtes Erwärmen wird die Ausscheidung etwas beschleunigt. Es ist ein dunkelrotes Pulver, bei dem das Violett

stark hervortritt, viel dunkler und violetter als $(F.Cr.5NH_3)Cl_2$. In H_2O leicht löslich, aber nicht so leicht wie $(F.Cr.5NH_3)Cl_2$, beide aber leichter als $(F.Co.5NH_3)F_2$. Beim Kochen verwandelt es sich bald in $(Co.5NH_3.OH_2)F_3$, wobei die Färbung der Lösung in Gelbrot übergeht; besonders leicht erfolgt diese Umwandlung durch Natriumbisulfat; durch Kochen mit konzentrierten Säuren wird wiederum $(F.Co.5NH_3)F_2$ und $(F.Co.5NH_3)Cl_2$ zurückgebildet.

Natriumpikrat gibt erst nach dem Schütteln einen Niederschlag von kleinen gelben Nadeln.

Fluorsiliziumwasserstoffsäure gibt auch hier keinen Niederschlag.

Analysen: Fluorbestimmung mit $CaCl_2$ wie bei den Chromsalzen:

Subst.	Gef. CaF_2:	% F:
0,2498 g.	0,0400 g.	7,80.
0,1982 g.	0,0330 g.	8,12.
0,1898 g.	0,0316 g.	8,11.
0,1902 g.	0,0318 g.	8,15.

Berechnete F-Menge: 8,12%.

Chlorbestimmung mit $AgNO_3$ aus dem Rückstand der Fluorbestimmung, ebenfalls wie bei den Chromverbindungen:

Subst.	Gef. AgCl:	% Cl:
0,1982 g.	0,2430 g.	30,31.
0,1736 g.	0,2100 g.	29,91.
0,1898 g.	0,2322 g.	30,26.
0,1902 g.	0,2330 g.	30,31.

Berechnete Cl-Menge: 30,34%.

Fluoropentamminkobaltinitrat:

$(F.Co.5NH_3)(NO_3)_2$.

erhält man durch Zusatz von konzentrierter HNO_3 zu einer gesättigten Lösung von $(F.Co.5NH_3)F_2$ oder $(F.Co.5NH_3)Cl_2$ nach ungefähr 12 stündigem Stehen. Es ist ein violettrotes Pulver, nicht so dunkel wie $(F.Co.5NH_3)Cl_2$. In H_2O ist es ziemlich schwer löslich mit rotvioletter Farbe. HCl löst es erst beim Erwärmen.

Beim Versetzen der $(F.Co.5NH_3)F_2$-Lösung mit $Ca(NO_3)_2$ entsteht ein weißer Niederschlag wie bei $(F.Cr.5NH_3)F_2$, nämlich von CaF_2; nach dem Abfiltrieren kann man das Filtrat zwar nicht mit Aceton ausfällen, wohl aber mit überschüssiger konz. HNO_3, und man erhält

das nämliche Salz wie oben. Durch diese Darstellungsart ist wiederum wie auch beim Chrompentamminfluorofluorid der Beweis erbracht für die verschieden starke Bindung der Fluoratome in- und außerhalb des Komplexes; auch hier haben sich 2 Fluor und $2NO_3$ ausgetauscht

Analysen: NO_3-Bestimmung wieder nach Rose und Finkener,[1]) wie auch bei den Chromsalzen:

Subst:	ccm $\frac{N}{10}$ NaOH:	ccm $\frac{N}{10}$ H_2SO_4:	NO_3:	$\%NO_3$:
0,1888 g.	20	6,86	0,0815 g.	43,17.
0,1972 g.	20	6,27	0,0851 g.	43,15.
0,1958 g.	20	6,36	0,0846 g.	43,21.

Berechnete NO_3-Menge: $43{,}20\%$.

Fluoropentamminkobaltichromat:

$(F.Co.5NH_3)\,CrO_4$.

Wird erhalten, wenn eine konzentrierte Lösung von $(F.Co.5NH_3)F_2$ mit einer Lösung von Kaliumchromat versetzt wird; es scheidet sich beim Erwärmen sogleich, in der Kälte über Nacht ein gelbbraunes Pulver aus, das in H_2O gänzlich unlöslich und schwer löslich in HCl ist, in Essigsäure dagegen findet leicht Auflösung statt.

Analysen: CrO_4 mit $HgNO_3$ nach dem Glühen des Niederschlages als Cr_2O_3 bestimmt:

Subst:	Gef: Cr_2O_3:	$\%CrO_4$:
0,2214 g.	0,0598 g.	41,21.
0,1992 g.	0,0542 g.	41,51.
0,2012 g.	0,0548 g.	41,55.
0,2034 g.	0,0554 g.	41,54.

Berechnete CrO_4-Menge: $41{,}62\%$.

Was die analytischen Methoden, die in dieser Arbeit zur Anwendung kamen, betrifft, möge folgendes das bei den einzelnen Analysen Angegebene ergänzen:

Chrom wurde bestimmt als Cr_2O_3; zuerst wurde der Körper durch anhaltendes Kochen mit Ammoniak zersetzt und dann mit NH_4Cl und NH_3 im Überschuß das Chrom als $Cr(OH)_3$ gefällt; alsdann führte man den Niederschlag durch Glühen in Cr_2O_3 über.

---

1) Zts. f. anal. Ch. 1 : 309.

Kobalt wurde elektrotytisch im metallischen Zustand isoliert nach Classens[1]) Methode, Eisen zu fällen. Nach der Zersetzung des Kobaltsalzes durch Kochen mit Ammoniak im Überschuß wird die Lösung, sobald sie sich trübt, zu einer ungefähr 8 g des krystallisierten Oxalates enthaltenden oxalsauren Ammoniumlösung gebracht, so daß man im Ganzen in der Platinschale ungefähr 100 - 150 ccm Flüssigkeit bekommt. Sodann elektrolisierte man beim Erwärmen mit $D_{100°}$ 0,75 Am, ohne Erwärmen mit $D_{100°}$ 1,5 Am, also in unserem Fall beim Erwärmen mit 0,75 bis 1,1 Am, ohne Erwärmen mit 1,5 bis 2,3 Am, und zwar immer circa 3 Stunden lang, wenn unter einem Gramm Substanz zur Anwendung kam. Man sehe auf neutrale Reaktion und helfe eventuell durch Zutatz von Oxalsäure nach. Der Niederschlag ist graubraun, fest ansitzend und wird nach der Stromunterbrechung ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

Die Ermittlung des Ammoniaks auf die gewöhnliche Art durch Kochen mit NaOH und Titration der vorgelegten Normalsäure mit Alkali war mit Schwierigkeiten verknüpft, da auch bei den Fluorochrom- und Kobaltverbindungen, hiebei stets etwas zu niedere Analysenresultate zu Tage kamen, und zwar bis zu 2% zu wenig, was seinerzeit auch schon von Gibbs und Genth[2]) bei den Analysen ihrer Kobaltiake bezw. Chromiake beobachtet wurde und später durch Jörgensen[3]) seine Bestätigung fand. Durch längeres Kochen mit ungefähr 30%er Lauge ließ sich der Richtigkeit bis auf etwas um 1% nahe kommen, gute Resultate ergaben sich dagegen, wenn man mit MgO bis beinahe zur Trockene eindampfte.

Das Fluor wurde aus den Lösungen mittels $CaCl_2$ oder $Ca(NO_3)_2$ als CaF_2 ausgefällt auf die bekannte Art und Weise; bei Gesammtfluorbestimmungen oder bei Ermittlung des Fluorgehaltes innerhalb des Komplexes mußte zuerst durch Kochen mit NH_3 zersetzt werden, sodann filtrierte man den Hydroxydniederschlag, vertrieb alles Ammoniak durch Kochen, säuerte an und fällte nun. Fluor außerhalb des Komplexes konnte ohne weiteres abgeschieden werden.

Die übrigen Bestandteile außerhalb der Komplexe wurden nach bekannten Methoden ermittelt, auf die im Allgemeinen bei den

---

1) Zts. f. Elektrochem. 1 : 288; — Classen u. v. Reis: Ber. 14 : 1625 u. 2771.
2) Sill. Amer. Journ. 23 : 238.
3) Journ. f. pr. Ch. 18 : 246; 20 : 105 ff.

einzelnen Analysen hingewiesen ist; für die Bestimmung von H_3FeCy_6 und HNO_3 waren mir die bezeichneten Angaben der Autoren maßgebend, denen nichts zuzufügen ist.

Als Ergebnis der ganzen Arbeit haben wir nun die Auffindung und Herstellung der Ausgangskörper für die Darstellung von Verbindungen der Fluoropentamminreihe (Fluoropurpureo-Reihe) von Chrom und Kobalt: $(F.Cr.5NH_3)X_2$ bezw. $(F.Co.5NH_3)X_2$, nämlich des $(F.Cr.5NH_3)F_2$ und $(F.Co.5NH_3)F_2$, sowie auch die Herstellung und Untersuchung einzelner, wichtiger Glieder dieser Reihen.

Vollanalysen wurden ausgeführt von den beiden Grundsubstanzen der zwei Fluororeihen; bei den Abkömmlingen begnügte ich mich mit Teilanalysen zur Identifizierung, wobei meist der fragliche Teil zur Bestimmung gelangte.

Ausgeführt im Laboratorium für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule zu Stuttgart: Vorstand: Prof. Dr. C. Hell.

Schließlich ist es mir eine außerordentlich angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. C. Hell, Vorstand des Laboratoriums für allgemeine Chemie an der technischen Hochschule Stuttgart, für die hervorragende Liebenswürdigkeit verbindlichst zu danken, mit der er mir einen Platz seines Privatlaboratoriums überließ und mich auf diese hochinteressanten Chrom- und Kobaltiake hinwieß; zu ganz speziallem Dank fühle ich mich aber verpflichtet wegen des lebhaften Interesses des hochgeehrten Herrn, mit dem er meine Arbeit in ihrem Verlaufe verfolgte und durch Rat und Tat förderte, nicht zuletzt durch das freundliche Anerbieten, einen Teil der Sommerferien zum Abschluß derselben im Laboratorium verwenden zu dürfen.